



(9) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

Offenlegungsschrift ® DE 198 12 258 A 1

(1) Aktenzeichen:

198 12 258.6

(2) Anmeldetag:

20. 3.98

(3) Offenlegungstag:

23. 9.99

(f) Int. Cl.⁶: H 05 B 33/14

C 09 K 11/06 // C08G 61/12,C09B 15/00,48/00,C07C 211/50,211/52,211/54, 217/84,251/18,C07F 7/00,5/00,3/00

(7) Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE; Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

(74) Vertreter:

Krieg, R., Dipl.-Biol. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 51377 Leverkusen

② Erfinder:

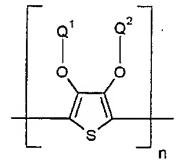
Wehrmann, Rolf, Dr., 47800 Krefeld, DE; Heuer, Helmut Werner, Dr., 47829 Krefeld, DE; Jonas. Friedrich, Dr., 52066 Aachen, DE; Elschner, Andreas. Dr., 45479 Mülheim, DE; Mayer, Andrea, Dr., 70197 Stuttgart, DE; Hüppauff, Martin, Dr., 70563 Stuttgart, DE; Andries, Hartwig, Rupelmonde, NL

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- Elektrolumineszierende Anordnungen unter Verwendung von Blendsystemen
- Elektrolumineszierende Anordnungen, enthaltend ein Substrat, eine Anode, ein elektrolumineszierendes Element und eine Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent bzw. semitransparent ist und das elektrolumineszierende Element der Reihe nach enthalten kann: Eine lochinjizierende Zone, eine lochtransportierende Zone, elektrolumineszierende Zone, elektronentransportierende Zone und eine elektroneninjizierende Zone, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende Zone ein

neutrales oder kationisches Polythiophen der Formel (I)

und die an die lochinjizierende Zone angrenzende lochleitende Zone eine oder mehrere aromatische Aminverbindungen.



enthält.

(I),

Q1 und Q2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, CH₂OH oder C_6 - C_{14} -Aryl stehen oder Q^1 und Q^2 zusammen - $\{CH_2\}_m$ - CH_2 - mit m=0 bis 12, vor-

Beschreibung

Eine elektrolumineszierende (EL) Anordnung ist dadurch charakterisiert, daß sie unter Anlegung einer elektrischen Spannung unter Stromfluß Licht aussendet. Derartige Anordnungen sind unter der Bezeichnung "Leuchtdioden" (LEDs = light emitting diodes) seit langem in der Technik bekannt. Die Emission von Licht kommt dadurch zustande, daß positive Ladungen ("Löcher", holes) und negative Ladungen ("Elektronen", electrons) unter Aussendung von Licht rekombinieren.

Bei der Entwicklung lichtemittierender Bauteile für Elektronik oder Photonik kommen heute hauptsächlich anorganische Halbleiter, wie Galliumarsenid, zum Einsatz. Auf Basis derartiger Substanzen können punktförmige Anzeigeelemente hergestellt werden. Großflächige Anordnungen sind nicht möglich.

Neben den Halbleiterleuchtdioden sind elektrolumineszierende Anordnungen auf Basis aufgedampfter niedermolekularer organischer Verbindungen bekannt (US-P 4 539 507, US-P 4 769 262, US-P 5 077 142, EP-A 406 762, EP-

A 278 758, EP-A 278 757).

Weiterhin werden Polymere, wie Poly-(p-phenylene) und Poly-(p-phenylenvinylene (PPV)) als elektrolumineszierende Polymere beschrieben: G. Leising et al., Adv. Mater. 4 (1992) No. 1; Friend et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 32 (1992); Saito et al., Polymer, 1990, Vol. 31, 1137; Friend et al., Physical Review B, Vol. 42, No. 18, 11670 oder WO 90/13148. Weitere Beispiele für PPV in Elektrolumineszenzanzeigen werden in EP-A 443 861, WO-A-9203490 und 92003491 beschrieben.

EP-A () 294 061 stellt einen optischen Modulator auf Basis von Polyacetylen vor.

Zur Herstellung flexibler Polymer-LEDs haben Heeger at al. lösliche konjugierte PPV-Derivate vorgeschlagen (WO 92/16023).

Polymerblends unterschiedlicher Zusammensetzung sind ebenfalls bekannt: M. Stolka et al., Pure & Appt. Chem., Vol. 67, No. 1, pp 175–182, 1995; H. Bässler et al., Adv. Mater. 1995, 7, No. 6, 551; K. Nagai et al., Appl. Phys. Lett. 67 (16), 1995, 2281; EP-A 532 798.

Die organischen EL-Anordnungen enthalten in der Regel eine oder mehrere Schichten aus organischen Ladungstransportverbindungen. Der prinzipielle Aufbau in der Reihenfolge der Schichten ist wie folgt:

1 Träger, Substrat

2 Basiselektrode / Anode

3 Löcher-injizierende Schicht

4 Löcher-transportierende Schicht

5 Licht-emittierende Schicht

6 Elektronen-transportierende Schicht

7 Elektronen-injizierende Schicht

8 Topelektrode/Katiode

9 Kontakte

40

10 Umhüllung, Verkapselung.

Die Schichten 3 bis 7 stellen das elektrolumineszierende Element dar.

Dieser Aufbau stellt den allgemeinsten Fall dar und kann vereinfacht werden, indem einzelne Schichten weggelassen werden, so daß eine Schicht mehrere Aufgaben übernimmt. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen – inklusive der der Emission von Licht erfüllt. Derartige Systeme sind z. B. in der Anmeldung WO 90/13148 auf der Basis von Poly-(p-phenylenvinylen) beschrieben.

Der Aufbau von Mehrschichtsystemen kann durch Aufdampfverfahren, bei denen die Schichten sukzessive aus der Gasphase aufgebracht werden oder durch Gießverfahren erfolgen. Gießverfahren sind aufgrund der höheren Prozeßgeschwindigkeiten bevorzugt. Allerdings kann der Anlöseprozeß einer bereits aufgebrachten Schicht beim Überschichten mit der nächsten Schicht in bestimmten Fällen eine Schwierigkeit darstellen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von elektrolumineszierenden Anordnungen mit hoher Leuchtdichte, wobei die aufzubringende Mischung gießbar aufgebracht werden kann.

Es wurde gefunden, daß elektrolumineszierende Anordnungen, die untengenanntes Blendsystem enthalten, diese Anforderungen erfüllen. Im folgenden ist der Begriff Zone auch mit Schicht gleichzusetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher elektrolumineszierende Anordnungen, enthaltend ein Substrat, eine Anode, ein elektrolumineszierendes Element und eine Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent bzw. semitransparent ist und das elektrolumineszierende Element der Reihe nach enthalten kann:

Eine lochinjizierende Zone, lochtransportierende Zone, elektrolumineszierende Zone, elektronentransportierende Zone und eine elektroneninjizierende Zone, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende Zone ein neutrales oder kationisches Polythiophen der Formel (I) enthält,

60

$$\begin{array}{c|c}
 & Q^1 & Q^2 \\
\hline
 & Q^1 & Q^2 \\
\hline
 & Q^2 & Q^2 \\
\hline
 & Q^2 & Q^2 & Q^2 \\
\hline
 & Q^1 & Q^2 & Q^2 & Q^2 \\
\hline
 & Q^1 & Q^2 & Q^2 & Q^2 & Q^2 \\
\hline
 & Q^1 & Q^2 & Q^2 & Q^2 & Q^2 & Q^2 \\
\hline
 & Q^1 & Q^2 & Q^2 & Q^2 & Q^2 & Q^2 & Q^2 \\
\hline
 & Q^1 & Q^2 \\
\hline
 & Q^1 & Q^2 \\
\hline
 & Q^1 & Q^2 & Q^2$$

wobe

 Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, CH_2OH oder C_6 - C_{14} -Aryl stehen oder

 Q^1 und Q^2 zusammen - $(CH_2)_m$ - CH_2 - mit m=0 bis 12, vorzugsweise 1 bis 5, C_6 - C_{14} -Arylen bedeuten, und n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000, vorzugsweise 5 bis 5 000 steht,

und die an die lochinjizierende Zone angrenzende lochleitende Zone eine oder mehrere aromatische Aminverbindungen, bevorzugt gegebenenfalls substituierte Triphenylaminverbindungen, besonders bevorzugt Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzolverbindungen A der Formel (II) enthält.

Die sich zwischen tochinjizierender Zone und Katiode befindlichen Zonen oder Zone können auch mehrere Funktionen übernehmen, d. h. daß eine Zone z. B. lochtransportierende, elektrolumineszierende, elektronentransportierende, elektroneninjizierende und/oder Substanzen enthalten kann.

Das elektrolumineszierende Element kann ferner einen oder mehrere transparente polymere Binder B enthalten.

Die gegebenenfalls substituierte Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzol-Verbindung A steht für eine aromatische tertiäre Aminoverbindung der allgemeinen Formel (II)

in welcher

R² für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Halogen steht,

 R_3 und R_4 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, Alkoxycarbonyl-substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl stehen.

 R_3 und R_4 siehen unabhängig voneinander bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, wie beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxycarbonyl- C_1 - C_4 -alkyl, jeweils gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, Naphthyl- C_1 - C_4 -alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl oder Anthracyl,

Besonders bevorzugt stehen R³ und R⁴ unabhängig voneinander für unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl oder jeweils einfach bis dreifach durch Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- und/oder iso-Propoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl.

R² steht vorzugsweise für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, oder Halogen.

Derartige Verbindungen und deren Herstellung sind in US-A 4 923 774 für den Einsatz in der Elektrophotographie beschrieben, welche hiermit ausdrücklich als Bestandteil der Beschreibung aufgenommen wird ("incorporated by reference"). Die Tris-Nitrophenyl-Verbindung kann beispielsweise durch allgemein bekannte katalytische Hydrierung beispielweise in Gegenwart von Raney-Nickel in die Tris-aminophenyl-Verbindung überführt werden (Houben-Weyl 4/1C, 14–102, Ullmann (4) 13, 135–148). Die Aminoverbindung wird in allgemein bekannter Weise mit substituierten Halogenbenzolen umgesetzt.

Beispielhaft seien die folgenden Verbindungen genannt, wobei die Substitution am Phenylring sowohl in ortho, meta und/oder para zum Aminstickstoff erfolgen kann:

60

5

10

15

લા

65

50

5
$$H_5C_2$$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

30
$$H_5C_2 \longrightarrow N$$

$$C_2H_5$$

$$C_2H_5$$

C₂H₅

$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

$$H_7C_3$$
 C_3H_7

$$H_7C_3$$
 C_3H_7
 C_3
 C_3

61)

30
$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_9C_4$$
 C_4H_9
 C_4H_9

$$H_9C_4$$
 C_4H_9
 A_5
 C_4H_9
 A_5
 A_5

$$C_{e}H_{5}$$

$$C_{e}H_{5}$$

$$C_{e}H_{5}$$

$$C_{e}H_{5}$$

$$C_{e}H_{5}$$

$$C_{e}H_{5}$$

$$C_{e}H_{5}$$

$$C_{e}H_{5}$$

30
$$C_{6}H_{5}$$

$$40$$

$$45$$

$$H_{5}C_{6}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

രെ

65

55

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

$$H_3$$
CO H_3

$$H_5C_2O$$
 OC_2H_5
 OC_2H_5

$$H_5C_2O OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$H_{7}C_{3}O \longrightarrow OC_{3}H_{7}$$

$$H_{7}C_{3}O \longrightarrow N \longrightarrow OC_{3}H_{7}$$

$$H_{7}C_{3}O \longrightarrow N \longrightarrow OC_{3}H_{7}$$

$$OC_{3}H_{7}$$

$$OC_{3}H_{7}$$

$$H_7C_3O$$
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7

$$H_7C_3O$$
 OC_3H_7
 OC_3H_7

$$H_{g}C_{4}O \longrightarrow OC_{4}H_{g}$$

$$H_{g}C_{4}O \longrightarrow OC_{4}H_{g}$$

$$OC_{4}H_{g}$$

$$OC_{4}H_{g}$$

$$OC_{4}H_{g}$$

$$OC_{4}H_{g}$$

$$H_{9}C_{4}O$$

$$N$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$H_5C_6O$$
 OC_6H_5
 OC_6H_5

 OC_6H_5 OC_6H_5

30
$$H_{5}C_{6}O \qquad OC_{6}H_{5}$$
40
$$H_{5}C_{6}O \qquad OC_{6}H_{5}$$
50

$$H_5C_2$$
, C_2H_5
 H_5C_2 , C_2H_5
 C_2H_5

to

15

45

65

$$C_{2}H_{5}$$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{3}O$

Neben der Komponente A können gegebenenfalls weitere Lochleiter, z. B. in Form einer Mischung mit der Komponente A. zum Aufbau des elektrolumineszierenden Elementes eingesetzt werden. Dabei kann es sich einerseits um eine oder mehrere Verbindungen der Formel (II), wobei auch Gemische von Isomeren umfaßt werden, andererseits auch um Mischungen von lochtransportierenden Verbindungen mit Verbindungen von A – mit der allgemeinen Formel (II) – mit verschiedener Struktur handeln.

Eine Zusammenstellung möglicher weiterer lochleitender Materialien ist in EP-A 532 798 angegeben.

Im Falle von Mischungen der aromatischen Amine können die Verbindungen in einem beliebigen Verhältnis eingesetzt werden.

Beispielhaft seien genannt:

Anthracen-Verbindungen, z. B. 2,6,9,10-Tetraisopropoxyanthracen; Oxadiazol-Verbindungen, z. B. 2,5-Bis(4-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazol, Triphenylamin-Verbindungen, z. B. N,N'-Diphenyl-N,N'-di(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin; aromatische tertiäre Amine, z. B. N-Phenylcarbazol, N-Isopropyl-carbazol und Verbindungen, die in lochtransportierenden Schichten einsetzbar sind, wie sie in der japanischen Patentanmeldung Offenlegungsnr. 62-264 692 beschrieben sind; ferner Pyrazolin-Verbindungen, z. B. 1-Phenyl-3-(p-diethylaminostyryl)-S-(p-diethylaminophenyl)-2-pyrazolin; Styryl-Verbindungen, z. B. 9-(p-Diethylaminostyryl)-anthrazen; Hydrazon-Verbindungen, z. B. Bis-(4-dimethylamino-2-methylphenyl)-phenyl-methan; Stilben-Verbindungen, z. B. -(4-Methoxyphenyl)-4-N.N-diphenylamino-(4'-methoxy)-stilben, Enamin-Verbindungen, z. B. 1,1-(4,4'-diethoxyphenyl)-N,N-(4,4'-dimethoxyphenyl)enamin; Metall- oder Nichtmetall-Phthalocyanine und Porphyrin-Verbindungen.

Bevorzugt sind Triphenylamin-Verbindungen und/oder aromatische tertiäre Amine, wobei die beispielhaft genannten

Verbindungen besonders bevorzugt sind.

15

30

Materialien, die lochleitende Eigenschaften aufweisen und in reiner Form oder als Mischpartner zur Komponente A eingesetzt werden können, sind beispielsweise die folgenden Verbindungen, wobei X1 bis X6 unabhängig voneinander für H, Halogen, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy stehen.

$$H_3$$
C CH_3

65

$$X^6$$
 X^1

$$X^{5}$$
 X^{4}
 X^{3}
 X^{3}

$$X^{4}$$

$$N \longrightarrow CH = N - N$$

$$X^{2}$$

$$X^{3}$$

$$X^{3}$$

60

Me = Methyl

Diese und weitere Beispiele sind beschrieben in J. Phys. Chem. 1993, 97, 6240-6248 und Appl. Phys. Lett., Vol. 66, 68 No. 20, 2679-2681.

Generell können verschiedene Amine mit unterschiedlicher Grundstruktur und/oder unterschiedlichen Substitutionsmustern gemischt werden.

 X^1 bis X^6 stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_{10} -, insbesondere C_1 - C_4 - Alkyl oder -Alkoxy, Phenyl, Naphthyl, Phenoxy und/oder Naphthyloxy. Die aromatischen Ringe können ein-, zwei, drei- oder vierfach, gleich oder verschieden durch mindestens einen Rest X^1 bis X^6 substituiert sein.

Die Polythiophene der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (I) sind bekannt (vgl. EP-A 440 958 und 339 340). Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen bzw. Lösungen ist in EP-A 440 957 und DE-OS 42 11 459 beschrieben.

Die Polythiophene werden in der Dispersion bzw. Lösung bevorzugt in kationischer Form, wie sie z. B. durch Behandlung der neutralen Thiophene mit Oxidationsmitteln erhalten werden, eingesetzt. Übliche Oxidationsmittel wie Kaliumperoxodisultat werden für die Oxidation verwendet. Durch die Oxidation erhalten die Polythiophene positive Ladungen, die in den Formeln nicht dargestellt sind, da ihre Zahl und ihre Position nicht einwandfrei feststellbar sind. Gemäß den Angaben in EP-A 339 340 können sie direkt auf Trägern hergestellt werden.

Vorzugsweise stehen Q^1 und Q^2 in Formel (I) für -(CH₂)m-CH₂- mit m = 1 bis 4, ganz besonders bevorzugt für

Bevorzugte kationische oder neutrale Polydioxythiophene sind aus Struktureinheiten der Formel (Ia) oder (Ib) aufgebaut

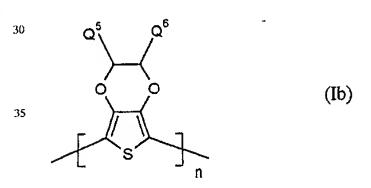
15

40

55

60

65



worin Q^3 und Q^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - bis C_{18} -Alkyl, vorzugsweise C_1 -bis C_{10} -, insbesondere C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, vorzugsweise C_2 - bis C_8 -Alkenyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl, vorzugsweise Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, C_1 - bis C_{18} -Alkoxy, vorzugsweise C_1 -C₁₀-Alkoxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-

Propoxy oder C_2 - bis C_{18} -Alkyloxyester steht und Q^5 und Q^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, mit jeweils mindestens einer Sulfonatgruppe substituiertes C_1 - bis C_{18} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - bis C_{10} -, insbesondere C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, vorzugsweise C_2 - bis C_8 -Alkenyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, C_7 - bis C_{15} -Aralkyl, vorzugsweise Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, C_1 - bis C_{18} -Alkoxy, vorzugsweise C_1 -Clo-Alkoxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-oder iso-Propoxy oder C_2 - bis C_{18} -Alkyloxyester steht, wobei falls Q^5 für Wasserstoff steht, Q^6 verschieden von Wasserstoff ist und umgekehrt.

n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 000, vorzugsweise 5 bis 5 000 steht. Besonders bevorzugt sind kationische bzw. neutrale Polythiophene der Formeln (Ia-1) und (Ib-1)

10

35

50

65

worin Q5 und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Als Polyanionen dienen die Anionen von polymeren Carbonsäuren, wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäure oder Polymaleinsäuren und polymeren Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Polycarbon- und -sulfonsäuren können auch Copolymere von Vinylearbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäureestern und Styrol, sein.

Besonders bevorzugt ist das Anion der Polystyrolsulfonsäure als Gegenion.

Das Molekulargewicht der die Polyanionen liefernden Polysäuren beträgt vorzugsweise 1 (00) bis 2 (00) (00), besonders bevorzugt 2 (00) bis 500 (00). Die Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich, z. B. Polystyrolsulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder aber nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2 (1987), S. 1141f).

Anstelle der für die Bildung der Dispersionen aus Polydioxythiophenen und Polyanionen erforderlichen freien Polysäuren, kann man auch Gemische aus Alkalisalzen der Polysäuren und entsprechenden Mengen an Monosäuren einsetzen.

Im Falle der Formel (Ib) und (Ib-1) tragen die Polydioxythiophene positive und negative Ladung in der Monomereinheit selbst.

Das elektrolumineszierende Element kann gegebenenfalls eine weitere funktionalisierte Verbindung aus der Gruppe der lochinjizierenden und/oder lochtransportierenden Materialien, ein lumineszierendes Material C und gegebenenfalls Elektronentransportmaterialien enthalten, wobei die lochtransportierende Zone neben der Komponente A eine oder mehrere weitere lochtransportierende, elektrolumineszierende, elektronenptransportierende und/oder elektroneninjizierende Verbindungen enthalten kann, wobei mindestens eine Zone vorhanden ist, einzelne Zonen weggelassen werden können und die vorhandene(n) Zone(n) mehrere Aufgaben übernehmen kann.

Als lumineszierendes Material (Komponente C) können solche Substanzen eingesetzt werden, die Photolumineszenz zeigen, d. h. Fluoreszenz- und Laserfarbstoffe, aber auch Metallkomplexe und Chelate oder anorganische Nanoteilchen.

Beispiele für Fluoreszenz- und Laserfarbstoffe sind Stilbene, Distilbene, Methinfarbstoffe, Cumarine, Naphthalimide, Perylene, Rubren, Chinacridone, Phenanthrene, Anthracene, Phthalocyamine usw. Weitere Beispiele sind in EP-A 532 798 beschrieben.

Bei den Metallkomplexen können generell ein-, zwei- oder dreiwertige Metalle benutzt werden, von denen bekannt ist, daß sie Chelate bilden.

Das Metall kann ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Metall sein, beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Seltende Erden. Als anorganische Nanoteilehen eignen sich beispielsweise Halbleiter wie CdS, CdSe, ZnS oder ZnO.

Geeignete Beispiele für die Komponente C) sind die Oxin-Komplexe (8-Hydroxychinolin-Komplexe) von Al³⁺, Mg²⁺, In³⁺, Ga³⁺, Zn²⁺, Be²⁺, Li⁺, Ca²⁺, Na⁺ oder Aluminiumtris(5-methyloxin)_R und Galliumtris(5-chloro-chinolin). Auch Komplexe mit Seltenenerd-Metallen sind einsetzbar.

Beispiele für Metallkomplexe sind

Inq₃, Gaq₃, Znq₂, Beq₂, Mgq₂, oder Al(qa)₃, Ga(qa)₃, In(qa)₃, Zn(qa)₂, Bc(qa)₂, Mg(qa)₂ wobei (qa) für

40

Es können auch Metallkomplexe eingesetzt werden, die über unterschiedliche Reste verfügen. Beispiele für derartige Verbindungen sind Alq2 OR, Gaq2 OR, Al(qa)2 OR, Ga(qa)2 OR, Alqa2 OCOR, Ga(qa)2 OCOR, Alq2X und Gaq2X sowie Al(qa)2X und Ga(qa)2X wobei X für Halogen sieht und wobei R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Arylalkyl und Cycloalkyl stehen, vorzugsweise für jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Cyano substituiertes C1-C12-Alkyl, insbesondere C1-C8-Alkyl, C4-C8-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl, Aryl mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C1-C4-alkyl, wobei die cyclischen und aromatischen Reste auch C₁-C₄-alkylsubstituiert sein können.

Die Kohlenstoffketten sind jeweils geradkettig oder verzweigt.

Eine Zusammenstellung geeigneter Metallkomplexe und elektronenleitender Verbindungen ist in EP-A 525 739, EP-A 579 151 und EP-A 757 088 wiedergegeben. Herstellungsverfahren sind beispielsweise in US-A 4 769 292 beschrie-

Es können auch Mischungen unterschiedlicher Metallkomplexe eingesetzt werden.

Als Binder B) können Polymere und/oder Copolymere wie z. B. Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polystyrol, Polyα-methylstyrol, Copolymere des Styrols wie SAN oder Styrolacrylate, Polysulfone, Polymerisate auf Basis von Vinylgruppen-haltigen Monomeren wie z. B. Poly(meth)acrylate, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylcarbazol, Vinylacetat- und Vinylalkoholpolymere und -copolymere, Polyolefine, cyclische Ölelfincopolymere, Phenoxyharze usw. eingesetzt werden. Es können auch Mischungen verschiedener Polymere eingesetzt werden. Die polymeren Binder B) weisen Molekulargewichte von 1 000 bis 200 000 g/mol auf, sind löslich und filmbildend und sind im sichtbaren Spektralbereich transparent. Sie sind z. B. beschrieben in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed. bei A. Wiley-Intersciencepublication.

Die Komponenten können aber auch in separaten Schichten angeordnet sein.

Die einzelnen Zonen des elektrolumineszierenden Elements können entweder aus einer Lösung oder durch Deposition

aus der Gasphase oder einer Kombination beider Verfahren abgeschieden werden.

Zur Herstellung des Schichtaufbaus werden beispielsweise in einem geeigneten Lösemittel gelöst und durch Gießen, Rakeln, Drucken oder spincoating auf eine geeignete Unterlage aufgebracht. Dabei kann es sich z. B. um Glas oder ein Kunststoffmaterial handeln, das mit einer gegebenenfalls transparenten Elektrode versehen ist. Als Kunststoffmaterial kann z. B. eine Folie aus Polycarbonat, Polycster wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylennaphthalat, Polysulfon oder Polyimid eingesetzt werden.

Als transparente und semitransparente Elektroden sind geeignet

- a) Metalloxide, z. B. Indium-Zinn-Oxid (FPO), Zinnoxid (NESA), Zinkoxid, dotiertes Zinnoxid, dotiertes Zink-
- b) semitransparente Metallfime, z. B. Au, Pi, Ag, Cu etc.,
- e) leitfähige Polymerfilme wie Polyaniline, Polythiophene, etc.

Die Metalloxid- und die semitransparenten Metallfilmelektroden werden durch Techniken wie Aufdampfen, Aufsputtern, Platinierung, etc., in dünner Schicht aufgebracht. Die leitfähigen Polymerfilme werden durch Techniken wie Spincoaten, Casting, Rakeln, Drucken etc. aus der Lösung aufgebracht.

Die Dicke der transparenten bzw. semitransparenten Elektrode beträgt 3 mm bis etwa mehrere μm, vorzugsweise

In einer bevorzugten Anordnung wird das elektrolumineszierende Element direkt auf die Anode aufgebracht. In einer alternativen Ausführungsform kann das elektrolumineszierende Element auf den mit einer Katiode versehenen Träger aufgebracht werden.

Die Dicke des elektrolumineszierenden Elements beträgt im allgemeinen 10 nm bis 5 μm, vorzugsweise 20 nmbis 1 μm, besonders bevorzugt 50 nm bis 600 nm.

Eine Zusammenstellung von geeigneten ladungstransportierenden Zwischenschichten, bei denen es sich um lochund/oder elektronenleitenden Materialien handeln kann, die in polymerer oder niedermolekularer Form gegebenenfalls als Blend vorliegen können, ist in EP-A 532 798 aufgeführt.

Der Gehalt an niedermolekularen Verbindungen - lochinjizierende, lochtransportierende, elektrolumineszierende, elektronenleitende und elektroneninjizierende Substanzen - in einem polymeren Binder ist im allgemeinen im Bereich von 2 bis 97 Gew.-% variierbar, bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 95 Gew. -%, besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, inshesondere 10 bis 85 Gew.-%.

Filmbildende niedermolekulare Verbindungen können auch in reiner Form (100%ig) eingesetzt werden.

Blends, die ausschließlich aus niedermolekularen Verbindungen bestehen, können durch Deposition aus der Gasphase abgeschieden werden; lösliche und filmbildende Blends, die neben niedermolekularen Verbindungen auch einen Binder B) enthalten können (nicht notwendigerweise), können aus einer Lösung z.B. mittels Spin-Coating, Gießen, Rakeln, Drucken deponien werden.

Es ist auch möglich, emittierende und/oder elektronenleitende Substanzen in einer separaten Schicht auf die lochleitende Schicht mit der Komponente A aufzubringen. Dabei kann eine emittierende Substanz auch der die Verbindung A enthaltenden Schicht zudotiert ("Dopant") und zusätzlich eine elektronenleitende Substanz aufgebracht werden. Eine

elektrolumineszierende Substanz kann auch der elektroneninjizierenden bzw. elektronenleitenden Schieht zugesetzt wer-

Der Gehalt an niedermolekularen Elektronenleitern im polymeren Binder ist im Bereich von 2 bis 95 Gew.-% variierbar; bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 85 Gew.-%. Filmbildende Elektronenleiter können auch in reiner Form (100%ig) eingesetzt werden.

Die Gegenelektrode zu der sich auf dem Träger befindlichen Elektrode besteht aus einer leitfähigen Substanz, die gegebenenfalls transparent ist, enthält vorzugsweise Metalle, z. B. Ca, Al, Au, Ag, Mg, In, etc. oder Legierungen und Metalloxide, leitfähige Polymere die durch Techniken wie z. B. Aufdampfen, Aufsputtern, Platinierung, Drucken, Gießen oder Rakeln aufgebracht werden können.

Die erfindungsgemäße Anordnung wird durch zwei elektrische Zuführungen (z. B. Metalldrähte) mit den beiden Elektroden in Kontakt gebracht.

Die Anordnungen emittieren beim Anlegen einer Gleichspannung im Bereich von 0,1 bis 100 Volt Licht der Wellenlänge von 200 bis 2 000 nm.

Die erfindungsgemäßen Anordnungen sind zur Herstellung von Einheiten zur Beleuchtung und zur Informationsdarstellung geeignet,

Beispiele

Beispiel 1

Beim erfindungsgemäßen Aufbau einer organischen Leuchtdiode (OLED) wird folgendermaßen vorgegangen:

1. Reinigung des lTO-Substrats

IIO-beschichtetes Glas (Merck Balzers AG, Fürstentum Lichtenstein, Part. No. 253 674 X0) wird in 50 mm × 50 mm große Stücke (Substrate) geschnitten. Die Substrate werden anschließend in 3%iger wäßriger Mukasollösung im Ultraschallbad 15 min lang gereinigt. Danach werden die Substrate mit destilliertem Wasser gespült und in einer Zentrifuge trocken geschleudert. Dieser Spül- und Trockenvorgang wird 10 mal wiederholt.

2. Aufbringen der Baytron® P-Schicht auf das ITO

Etwa 10 ml der ca. 1,2%igen Poly(ethylendioxythiophen)Polysulphonsäure-Lösung (BAYER AG, Leverkusen. Deutschland, Baytron® P) werden filtriert (Millipore HV, 0,45 µm). Das Substrat wird anschließend auf eine Lackschleuder gelegt und die filtrierte Lösung wird auf der ITO-beschichteten Seite des Substrats verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 500 U/min über den Zeitraum von 3 min abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 60 nm (Tencor, Alphastep 200).

3. Außbringen der lochleitenden Schicht

5 ml einer 1,5%igen Dichlorethanlösung aus 1 Gew.-Teil Polyvinylearbazol (PVK) (BASF, Ludwigshafen, Deutschland, Luvican) und 2 Gew.-Teile des Amins A werden filtriert (Millipore HV, 0,45 µm) und auf der getrockneten Baytron P Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 800 U/min 50 sec. lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke beträgt 150 nm.

4. Aufbringen der lichtemittierenden/elektroneninjizierenden Schicht

5 ml einer 1,5%igen Methanollösung aus dem Metallkomplex 1 werden filtriert (Millipore HV, 0,45 μm) und auf der getrockneten lochleitenden Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 400 U/min 30 sec. lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet. Die Gesamtschichtdicke beträgt 200 nm.

5. Aufdampfen der Metallkathode

Auf das organische Schichtsystem wird eine Metallelektrode gedampft. Dazu wird das Substrat mit dem organischen Schichtsystem nach unten auf eine Lochmaske (Lochdurchmesser 5 mm) gelegt. Aus zwei Aufdampfschiffchen werden bei einem Druck von 10⁻³ Pa parallel die Elemente Mg und Ag verdampft. Die Aufdampfraten betragen für Mg: 28 Å/sec und für Ag: 2 Å/sec. Die Dicke der aufgedampften Metallkontakte beträgt 500 nm.

Die beiden Elektroden der organischen LED werden über elektrische Zuführungen mit einer Spannungsquelle verbunden. Der positive Pol ist mit der l'IO-Elektrode, der negative Pol ist mit der MgAg-Elektrode verbunden.

Bereits ab einer Spannung von 3 Volt läßt sich mit einer Photodiode (EG & G C30809E) Elektrolumineszenz nachweisen. Bei einer Spannung von 10 Volt fließt ein Flächenstrom von 35 mA/cm² und die Elektrolumineszenz ist gut sichtbar. Die Farbe der Elektrolumineszenz ist grün-blau.

Beispiel 2

Vorgehen beim erfindungsgemäßen Aufbau einer OLED wie in Beispiel 1, mit folgendem Unterschied:

- 5 ml einer 1,0%igen Methanollösung bestehend aus 1 Gew.-Teil Metallkomplex 1 und 0,02 Gew.-Teile Fluoreszenzfarbstoff F werden filtriert (Millipore HV, 0,45 µm) und auf der getrockneten lochleitenden Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des Tellers bei 400 U/min 30 sec lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet.

Ab einer Spannung von 3 Volt läßt sich mit einer Photodiode (EG & G C30809E) Elektrolumineszenz nachweisen. Bei einer Spannung von 10 Volt fließt ein Flächenstrom von 180 mA/cm² und die Elektrolumineszenz ist gut sichtbar. Die

5

15

20

35

40

45

50

Farbe der Elektrolumineszenz ist grün-blau.

10

15

Beispiel 3

- 5 Vorgehen beim erfindungsgemäßen Aufbau einer OLED wie in Beispiel 1, mit folgendem Unterschied:
 - 5 ml einer 1,0%igen Methanollösung Metallkomplex 2 werden filtriert (Millipore HV, 0,45 μm) und auf der getrockneten lochleitenden Schicht verteilt. Anschließend wird die überstehende Lösung durch Rotation des 'lellers bei 250 U/min 40 sec lang abgeschleudert. Danach wird das so beschichtete Substrat 5 min lang bei 110°C auf einer Heizplatte getrocknet.

Ab einer Spannung von 3 Volt läßt sich mit einer Photodiode (EG & G C30809E) Elektrolumineszenz nachweisen. Bei einer Spannung von 10 Volt fließt ein Flächenstrom von 100 mA/cm² und die Elektrolumineszenz ist gut sichtbar. Die Farbe der Elektrolumineszenz ist grün-blau.

Amin A

Metallkomplex 1

50 CH₃ CH₃
55 H₃C CH₃ CCH₃

60

65

Metallkomplex 2

Lochinjizierende Schicht: Baytron[®]P (Bayer AG, Leverkusen) ca. 1.2%ige Lösung, Lösemittel H₂O, aufgeschleudeert 50 bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 70 nm.

Lochleitende Schicht: PS + Amin A (1:2) aus Lösungsmittelgemisch Cyclohexan/IHF (Tetrahydrofuran) (1:10), 1%ige Lösung aufgeschleudert bei 800 U/min, Schichtdicke ca, 60 nm.

Elektronenleitende Schicht: Metallkomplex 3, 1%ig aus Methanol bei 300 U/min aufgeschleudert, Schichtdicke ca. 30 nm.

Kathode: MgAg (10:1) aufgedampft (Kodeposition), Schichtdicke ca. 200 nm.

Bei einer Spannung von 7 Volt fließt ein Strom von 17 mA/cm²; die Lichtimensität beträgt 210 Cd/m².

Lichtemission: blaugrün

Beispiel 6

55

60

65

Substrat: Baltracon 255 (Firma Balzers)

Lochinjizierende Schicht: Baytron $^{\circ}$ P (Bayer AG, Leverkusen) ca. 1,2% ige Lösung, Lösemittel H₂O, aufgeschleudert bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 70 nm.

Lochleitende Schicht: PVK + Amin A (1:4) dotiert mit Rubren, 2,5% bezogen auf Feststoffanteil aus Lösungsmittel Dichlorethan, 1%ige Lösung aufgeschleudert bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 60 nm. (PVK = Polyvinylcarbazol/Luvican EP, BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland).

Elektroleitende Schicht: Alq3 aufgedampft ca. 60 nm bei einem Druck von 10e-6 mbar.

Kathode: MgAg (10:1) aufgedampft (Kodeposition), Schichtdicke ca. 200 nm.

Lichtemission; gelb

5

20

40

50

Bei einer Spannung von 9 Volt sließt ein Strom von 54 mA/cm²; die Lichtintensität beträgt 1200 Cd/m².

Beispiel 7

Substrat: Baltracon 255 (Firma Balzers)

Lochinjizierende Schicht: Baytron®P (Bayer AG, Leverkusen) ca. 1,2%ige Lösung, Lösemittel H₂O, aufgeschleudert bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 70 nm.

Lochleitende Schicht: PS + Amin A (1:2) aus Lösungsmittelgemisch Cyclohexan/IHF (1:10), 1%ige Lösung aufgeschleudert bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 60 mh.

Elektronenleitende Schicht: Metallkomplex 3, 1%ig aus Methanol bei 300 U/min aufgeschleudert, Schichtdicke ca.

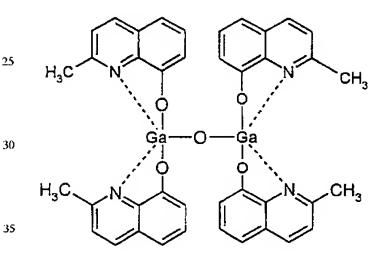
30 nm.

Kathode; MgAg (10:1) aufgedampft (Kodeposition), Schichtdicke ca. 200 nm.

Bei einer Spannung von 9 Volt fließt ein Strom von 21 ntA/cm²; die Lichtintensität beträgt 212 Cd/m².

Lichtemission: blaugrün

Metallkomplex 3:



Beispiel 8

Substrat: Baltracon 255 (Firma Balzers)

Lochinjizierende Schicht: Baytron®P (Bayer AG, Leverkusen) ca. 1%ige Lösung, Lösemittel H₂O, aufgeschleudert bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 70 nm.

Lochleitende Schicht: PVK + Amin A (1:2) aus Lösungsmittelgemisch Cyclohexan/THP (1:10), 1%ige Lösung aufgeschleudert bei 800 U/min, Schichtdicke ca. 60 nm.

Elektronenleitende Schicht: Alq3 aufgedampft ca. 60 nm bei einem Druck von 10c-6 mbar.

Kathode: MgAg (10:1) aufgedampft (Kodeposition), Schichtdicke ca. 200 nm.

Bei einer Spannung von 8 Volt fließt ein Strom von 30 mA/cm²; die Lichtimensität beträgt 500 Cd/m².

Beispiel 9

Substrat: Baltracon 255 (Firma Balzers)

Lochinjizierende Schicht: Baytron®P (Bayer AG, Leverkusen) ca. 1,2%ige Lösung, Lösemittel H₂O, aufgeschleudert bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 70 nm.

Lochleitende Schicht: PVK + Amin B (1:1) aus Lösungsmittel Dichlorethan, 1%ige Lösung, aufgeschleuden bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 60 nm.

Elektronenleitende Schicht: Alq3 aufgedampft ca. 60 nm bei einem Druck von 10e-6 mbar.

Kathode: MgAg (10:1) aufgedampft (Kodeposition), Schichtdicke ca. 200 nm.

Bei einer Spannung von 14 Volt fließt ein Strom von 55 mA/cm²; die Lichtintensität beträgt 521 Cd/m².

Beispiel 10

Substrat: Baltracon 255 (Firma Balzers)

Lochinjizierende Schicht: Baytron®P (Bayer AG, Leverkusen) ca. 1,2%ige Lösung, Lösemittel H₂O, aufgeschleudert bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 70 nm.

Lochleitende Schicht: PVK + Amin C (1:1) aus Lösungsmittel Dichlorethan, 1%ige Lösung, aufgeschleudert bei 800 U/min. Schichtdicke ca. 60 nm.

Elektronenleitende Schicht: Metallkomplex 3, 1% ig aus Methanol bei 300 U/min aufgeschleudert, Schichtdicke ca. 30 nm.

Kathode: MgAg (10:1) aufgedampft (Kodeposition), Schiehtdicke ca. 200 nm.

Bei einer Spannung von 11 Volt fließt ein Strom von 29 mA/cm²; die Lichtintensität beträgt 315 Cd/m².

Lichtemission: blaugrün

Amin B

10

5

60

Patentansprüche

1. Elektrolumineszierende Anordnungen, enthaltend ein Substrat, eine Anode, ein elektrolumineszierendes Element und eine Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent bzw. semitransparent ist und das elektrolumineszierende Element der Reihe nach enthalten kann: Eine lochinjizierende Zone, lochtransportierende Zone, elektrolumineszierende Zone, elektronentransportierende Zone und eine elektroneninjizierende Zone, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende Zone ein neutrales oder kationisches Polythiophen der Formel (I) enthält,

$$\begin{bmatrix}
Q^1 & Q^2 \\
Q & Q^2
\end{bmatrix}$$
(I),

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Q1 und Q2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C1-C20-Alkyl, CH2OH oder C6-

C₁₄-Aryl stehen oder Q^1 und Q^2 zusammen - $(CH_2)_m$ - CH_2 - mit m = 0 bis 12, vorzugsweise 1 bis 5, C_6 - C_{14} -Arylen bedeuten, und n für eine ganze Zahl von 2 bis 10000, vorzugsweise 5 bis 5000 steht,

und die an die lochinjizierende Zone angrenzende lochleitende Zone eine oder mehrere aromatische Aminverbin-

2. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1, enthaltend einen oder mehrere transparente polymere Binder B.

3. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 und 2, wobei die aromatischen Amine für mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der allgemeinen Formel (II)

R₂ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Halogen sieht,

R₃ und R₄ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, Alkoxycarbonyl-substituiertes C1-C10-Alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl stehen.

4. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 3, wobei in Formel (II)

R₃ und R₄ unabhängig voneinander für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₆-alkyl, jeweils gegebenenfalls durch C1-C4-Alkyl und/oder C1-C4-Alkoxy substituiertes Phenyl-C1-C4-alkyl, Naphthyl-C1-C4-alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl oder Anthracyl stehen und

R₂ für Wasserstoff C₁-C₆-Alkyl oder Halogen steht und/oder aus folgenden Verbindungen ausgewählt ist:

$$X^{3}$$
 N
 X^{1}
 X^{2}
 X^{2}

$$x^{5}$$

$$X^{6}$$
 X^{6}
 X^{5}
 X^{5}

$$X^{5}$$

N

N

 X^{2}
 X^{3}
 X^{3}

\$5

$$X^{4}$$

$$N - CH = N - N$$

$$X^{3}$$

$$X^{2}$$

$$H_3CO$$
 N
 OCH_3

Me

Me = Methyl.

5. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 bis 4, wobei das aromatische Amin ausgewählt ist aus folgenden Verbindungen:

$$H_5C_2$$

$$N$$

$$C_2H_5$$

$$H_5C_2$$

$$N$$

$$C_2H_5$$

$$H_5C_2$$

$$C_2H_5$$

$$A_5$$

35

$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

$$H_7C_3$$
 N
 C_3H_7
 C_3H_7

$$H_7C_3$$
 C_3H_7
 C_3H_7

C₃H₇

5
$$H_{7}C_{3}$$

$$C_{3}H_{7}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$H_{7}C_{3}$$

$$C_{3}H_{7}$$

$$C_{3}H_{7}$$

30
$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{g}C_{4}$$
 $C_{4}H_{9}$
 $C_{4}H_{9}$
 $C_{4}H_{9}$
 $C_{4}H_{9}$
 $C_{4}H_{9}$
 $C_{4}H_{9}$
 $C_{5}H_{9}$
 $C_{5}H_{9}$
 $C_{5}H_{9}$
 $C_{6}H_{9}$
 $C_{6}H_{9}$

$$C_6H_5$$
 C_6H_5
 C_6H_5

5

$$C_6H_5$$
 C_6H_5
 C_6H_5
 C_6H_5
 C_6H_5
 C_6H_5
 C_6H_5
 C_6H_5
 C_6H_5

35
$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$H_{9}C_{4}$$

$$G_{4}H_{9}$$

$$G_{4}H_{9}$$

$$G_{4}H_{9}$$

OC₂H₅

$$H_3CO$$
 H_3CO
 OCH_3
 H_3CO
 OCH_3
 OCH_3
 OCH_3

 $_{25}$ $H_{5}C_{2}O$

$$H_5C_2O$$

OC₂H₅

5

$$H_{5}C_{2}O \qquad OC_{2}H_{5}$$

$$OC_{2}H_{5}$$

$$OC_{2}H_{5}$$

$$OC_{2}H_{5}$$

$$OC_{2}H_{5}$$

$$OC_{2}H_{5}$$

$$OC_{2}H_{5}$$

$$H_5C_2O$$
 OC_2H_5
 OC_2H_5

5

$$H_7C_3O$$
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7

$$H_{7}C_{3}O OC_{3}H_{7}$$

$$40$$

$$45$$

$$H_{7}C_{3}O OC_{3}H_{7}$$

$$OC_{3}H_{7}$$

$$OC_{3}H_{7}$$

$$OC_{3}H_{7}$$

$$H_{7}C_{3}O$$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$

 H_9C_4O OC₄H₉ 30 35 OC₄H₉ 40

45 `OC₄H₉ OC⁴H° 50

55

60

5

$$H_{9}C_{4}O$$

$$N$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$H_{g}C_{4}O$$

$$H_{g}C_{4}O$$

$$OC_{4}H_{g}$$

$$H_{g}C_{4}O$$

$$OC_{4}H_{g}$$

$$H_{g}C_{4}O$$

$$OC_{4}H_{g}$$

$$H_5C_6O$$
 OC_6H_5
 OC_6H_5

$$H_5C_6O$$
 OC_6H_5 35

 H_5C_6O OC_6H_5 45

 OC_6H_5 OC_6H_5 50

$$H_5C_6O \qquad OC_6H_5$$

$$H_5C_6O \qquad OC_6H_5$$

$$OC_6H_5 \qquad OC_6H_5$$

$$H_5C_2$$
, C_2H_5
 H_5C_2 , C_2H_5
 C_2H_5

20

55

$$C_{1}H_{5}$$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$

6. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 bis 5, enthaltend weitere Lochleiter, welche von der Komponente A verschieden sind,

7. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 bis 6, enthaltend neutrales oder kationisches Polythiophen der Formel (Ia) und/oder (Ib) oder ein Gemisch

worin

5

10

15

20

25

35

40

45

50

55

60

65

 Q^3 und Q^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C3- bis C7-Cycloalkyl, C7- bis C15-Aralkyl, C6- bis C10-Aryl, C1- bis C18-Alkoxy, oder C2- bis C18-Alkyloxyester steht und

 Q^5 und Q^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, mit jeweils mindestens einer Sulfonatgruppe substituiertes C_1 bis C18-Alkyl, C2- bis C12-Alkenyl, C3- bis C7-Cycloalkyl, C7- bis C15-Aralkyl, C6- bis C10-Aryl, C1- bis C18-Alkoxy, oder C₂- bis C₁₈-Alkyloxyester steht, wobei falls Q⁵ für Wasserstoff steht, Q⁶ verschieden von Wasserstoff ist und umgekehrt, n für eine ganze Zahl von 2 bis 10000 steht.

8. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 7, enthaltend kationische bzw. neutrale Polythiophene der Formeln (Ia-1) und (Ib-1)

$$Q^5$$

$$Q^7$$

worin

Q5 und n in Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben.

9. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 bis 8, enthaltend als Polyanionen, die Anionen von polymeren Carbonsäuren und/oder polymeren Sulfonsäuren, welche auch Copolymere von Vinylearbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren sein können.

10. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 bis 10, enthaltend Polystyrolsulfonsäure als Gegenion und/oder ein Erdalkalisalz davon.

11. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1 bis 9, enthaltend ein lumineszierendes Material (Komponente C).

12. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 10, enthaltend Substanzen die Photolumineszenz zeigen, Meiallkoniplexe, Chelate oder anorganische Nanoteilehen.

13. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 12, enthaltend mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe von Stilbene, Distilbene, Methinfarbstoffe, Cumarine, Naphthalimide, Perylene, Rubren, Chinacridone, Phenanthrene, Anthracene, Phthalocyamine, Metallkomplexe von ein-, zwei- oder dreiwertigen Metallen, welche Chelate bilden, oder anorganische Nanoteilchen.

14. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 13, wobei das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Seltende Erden und die anorganischen Nanoteilchen ausgewählt aus der Gruppe von CdS, CdSe, ZnS oder ZnO.

15. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 14, enthaltend einen oder eine Mischung von Oxin-Komplexen (8-Hydroxychinolin-Komplexe) von Al³⁺, Mg²⁺, In³⁺, Ga³⁺, Zn²⁺, Be²⁺, Li⁺, Ca²⁺, Na⁺ oder Aluminiumtris-(5-methyloxin)R, Galliumtris(5-chloro-chinolin) oder Seltenenerd-Metallen.

16. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 15, enthaltend Metallkomplexe ausgewählt aus

$$Alq_3 q =$$

Inq3, Gaq3, Znq2, Beq2, Mgq2, oder Al(qa)₃, Ga(qa)₃, In(qa)₃, Zn(qa)₂, Be(qa)₂, Mg(qa)₂ wobei (qa) für

steht.

- Leerseite -

Translation of excerpts from DE 198 12 258 A1

In the case of the formulae (Ib) and (Ib-1), the polydioxythiophenes bear positive and negative charges in the monomer unit itself.

The electroluminescent element can, if desired, contain a further functionalized compound selected from the group consisting of hole injection and/or hole transport materials, a luminescent material C and, if desired, electron transport materials, where the hole transport zone can contain, apart from the component A, one or more further hole transport, electroluminescent, electron transport and/or electron injection compounds, where at least one zone is present, individual zones can be left out and the zone(s) present can assume a plurality of functions.

As luminescent material (component C), it is possible to use substances which display photoluminescence, i.e. fluorescent and laser dyes, but also metal complexes and chelates or inorganic nanosize particles.

Examples of fluorescent and laser dyes are stilbenes, distilbenes, methine dyes, coumarins, naphthalimides, perylenes, rubrene, quinacridones, phenanthrenes, anthracenes, phthalocyanines, etc. Further examples are described in EP-A 532 798.

In the case of the metal complexes, it is possible to employ monovalent, divalent or trivalent metals in general which are known to form chelates.

The metal can be a monovalent, divalent or trivalent metal, for example lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, boron, aluminum, gallium, indium, rare earths. Suitable inorganic nanosize particles are, for example, semiconductors such as CdS, CdSe, ZnS or ZnO.

	•	

Examples

Example 1

In the construction according to the invention of an organic light-emitting diode (OLED), the following procedure is employed:

1. Cleaning of the ITO substrate

ITO-coated glass (Merck Balzers AG, Principality of Lichtenstein, Part No. 253 674 XO) is cut into 50 mm x 50 mm pieces (substrates). The substrates are subsequently cleaned for 15 minutes in 3% strength aqueous Mukasol solution in an ultrasonic bath. The substrates are then rinsed with distilled water and spun dry in a centrifuge. This rinsing and drying procedure is repeated 10 times.

2. Application of the Baytron® P layer to the ITO

About 10 ml of the about 1.2% strength poly(ethylenedioxythiophene)polysulfonic acid solution (BAYER AG, Leverkusen, Germany, Baytron® P) are filtered (Millipore HV, 0.45 μ m). The substrate is subsequently placed on a spin coater and the filtered solution is distributed on the ITO-coated side of the substrate. The supernatant solution is subsequently spun off by rotation of the plate at 500 rpm for a period of 3 minutes. The substrate which has been coated in this way is then dried on a hotplate for 5 minutes at 110°C. The thickness of the layer is 60 nm (Tencor, Alphastep 200).

3. Application of the hole conductor layer

5 ml of a 1.5% strength dichloroethane solution of 1 part by weight of polyvinylcarbazole (BASF, Ludwigshafen, Germany, Luvican) and 2 parts by weight of the amine A are filtered (Millipore HV, 0.45 μ m and distributed on the dried Baytron P layer. The supernatant solution is subsequently spun off by rotation of the plate at 800 rpm for 50 seconds. The substrate which has been coated in this way is then dried for 5 minutes at 110°C on a hotplate.

	• :			-

The total layer thickness is 150 mm.

- 4. Application of the light-emitting/electron injection layer 5 ml of a 1.5% strength methanol solution of the metal complex 1 are filtered (Millipore HV, 0.45 μm) and distributed on the dried hole conductor layer. The supernatant solution is subsequently spun off by rotation of the plate at 400 rpm for 30 seconds. The substrate which has been coated in this way is then dried for 5 minutes at 110°C on a hotplate. The total layer thickness is 200 nm.
- 5. Vapor deposition of the metal cathode

 A metal electrode is vapor-deposited onto the organic layer system. For this purpose, the substrate is placed, with the organic layer system downward, on a perforated mask (hole diameter 5 mm). From two vapor deposition boats, the elements Mg and Ag are vaporized in parallel at a pressure of 10⁻³ Pa. The vapor deposition rates are 28 Å/sec for Mg and 2 Å/sec for Ag. The thickness of the vapor-deposited metal contacts is 500 nm.

The two electrodes of the organic LED are connected via electric leads to a voltage source. The positive pole is connected to the ITO electrode and the negative pole is connected to the Mg/Ag electrode.

From a voltage of only 3 volt, electroluminescence can be detected by means of a photodiode (EG & G C30809E). At a voltage of 10 volt, the current per unit area is 35 mA/cm² and the electroluminescence is readily visible. The colour of the electroluminescence is green-blue.

Claims

1. An electroluminescent assembly containing a substrate, an anode, an electroluminescent element and a cathode, where at least one of the two electrodes is transparent or semitransparent in the visible spectral region and the electroluminescent element may contain, in the specified order:

a hole injection zone, a hole transport zone, an electroluminescent zone, an electron transport zone and an electron injection zone, wherein the hole injection zone contains an uncharged or cationic polythiophene of the formula (I),

(I),

where

- Q1 and Q2 represent, independently of one another, hydrogen, substituted or unsubstituted C1-C20-alkyl, CH2OH or C6-C14-aryl or
- Q1 and Q2 together represent -(CH2)m-CH2- where m=0 to 12, preferably 1 to 5, C6-C14-arylene, and
- n represents an integer from 2 to 10,000, preferably from 5 to 5000, and the hole conductor zone adjoining the hole injection zone [lacuna] one or more aromatic amine compounds.
- 2. An electroluminescent assembly as claimed in claim 1, containing one or more transparent polymeric binders B.
- 3. An electroluminescent assembly as claimed in claim 1 or 2, wherein the

•

aromatic amines for at least one compound are selected from among compounds of the formula (II)

where

R² represents hydrogen, substituted or unsubstituted alkyl or halogen,

R³ and R⁴ represent, independently of one another, substituted or unsubstituted C1-C10-alkyl, alkoxycarbonyl-substituted C1-C10-alkyl, in each case substituted or unsubstituted aryl, aralkyl or cycloalkyl.

- 4. An electroluminescent assembly as claimed in claim 3, wherein, in formula (II),
 - R³ and R⁴ represent, independently of one another, C1-C6-alkyl, C1-C4-alkoxycarbonyl-C1-C6-alkyl, in each case unsubstituted or C1-C4-alkyl- and/or C1-C4-alkoxy-substituted phenyl-C1-C4-alkyl, naphthyl-C1-C4-alkyl, cyclopentyl, cyclohexyl, phenyl, naphthyl or anthracyl and
 - R² represents hydrogen, C1-C6-alkyl or halogen and/or is selected from among the following compounds:

•	

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

$$H_3C$$
 N
 CH_3

·			

			•			
				•		
			•			
N.	À.A					
	35.7					
ir						

$$X^{6}$$
 X^{1}
 X^{2}
 X^{3}

$$X^{5}$$
 X^{4}
 X^{5}
 X^{3}

$$X^4$$

$$N \longrightarrow CH = N - N$$

$$X^3$$

$$X^2$$

	•	•	•
	,		
	•		

	•			

	••	•	•	•	
A					

Me = methyl.

5. An electroluminescent assembly as claimed in claims 1 to 4, wherein the aromatic amine is selected from among the following compounds:

$$H_3C$$
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3

	•	•	•		

$$CH_{3} \longrightarrow CH_{3}$$

) 		

- 17 -

$$H_5C_2$$
 C_2H_5
 H_5C_2
 C_2H_5
 C_2H_5

		r

- 18 -

$$H_5C_2$$
 N
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

	1	
		5 4°s
•		

$$\begin{array}{c|c} & C_2H_5 & C_2H_5 \\ \hline \\ & N & \\ \hline \\ & N & \\ \hline \\ & C_2H_5 & \\ \hline \end{array}$$

·			

$$H_7C_3$$
 N
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7

- 21 -

$$H_7C_3$$
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7

- 22 -



- 23 -

$$H_{9}C_{4}$$

$$V$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{4}H_{9}$$

- 24 -

		-	

- 25 -

$$C_{6}H_{5}$$

16			

- 27 -

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & \\ &$$

-			
		£	
	<i>y</i>		



- 30 -

- 31 -

$$H_{5}C_{2}O \longrightarrow OC_{2}H_{5}$$

$$H_{5}C_{2}O \longrightarrow OC_{2}H_{5}$$

$$OC_{2}H_{5}$$

$$OC_{2}H_{5}$$

$$OC_{2}H_{5}$$

|--|

- 32 -

$$H_5C_2O OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

$$OC_2H_5$$

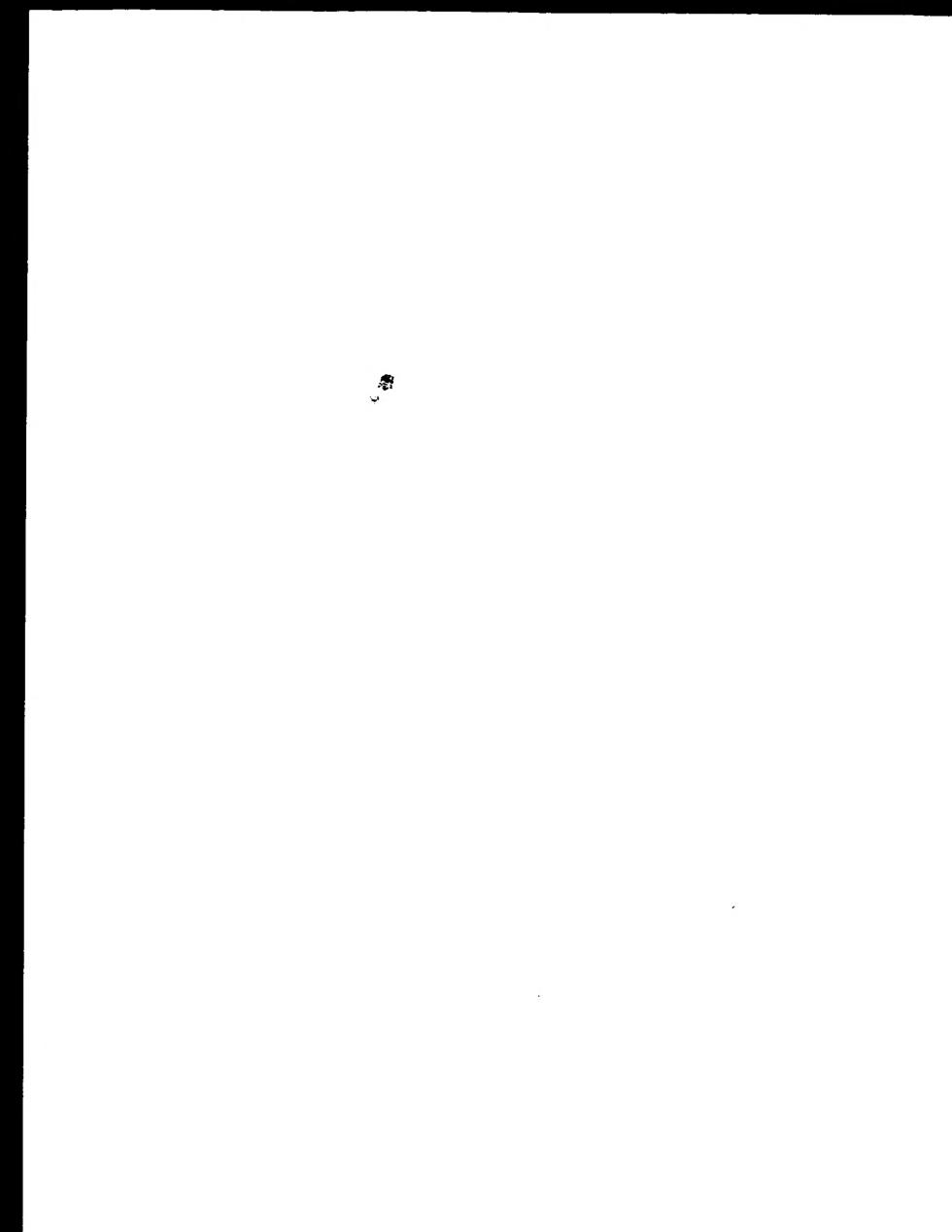
$$OC_2H_5$$

	•

$$H_5C_2O$$
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5

.			
*			
1.,			

$$H_7C_3O$$
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7



- 35 -

- 36 -

$$H_7C_3O$$
 OC_3H_7
 H_7C_3O
 OC_3H_7
 OC_3H_7

- 37 -

$$H_{g}C_{4}O \longrightarrow N \longrightarrow OC_{4}H_{g}$$

$$OC_{4}H_{g}$$

$$OC_{4}H_{g}$$



- 38 -

$$H_{g}C_{4}O \longrightarrow OC_{4}H_{g}$$

$$H_{g}C_{4}O \longrightarrow OC_{4}H_{g}$$

$$OC_{4}H_{g}$$

$$OC_{4}H_{g}$$

- 39 -

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

$$H_{5}C_{6}O \longrightarrow OC_{6}H_{5}$$

$$H_{5}C_{6}O \longrightarrow OC_{6}H_{5}$$

$$OC_{6}H_{5}$$

$$OC_{6}H_{5}$$

- 41 -

		- V

- 42 -

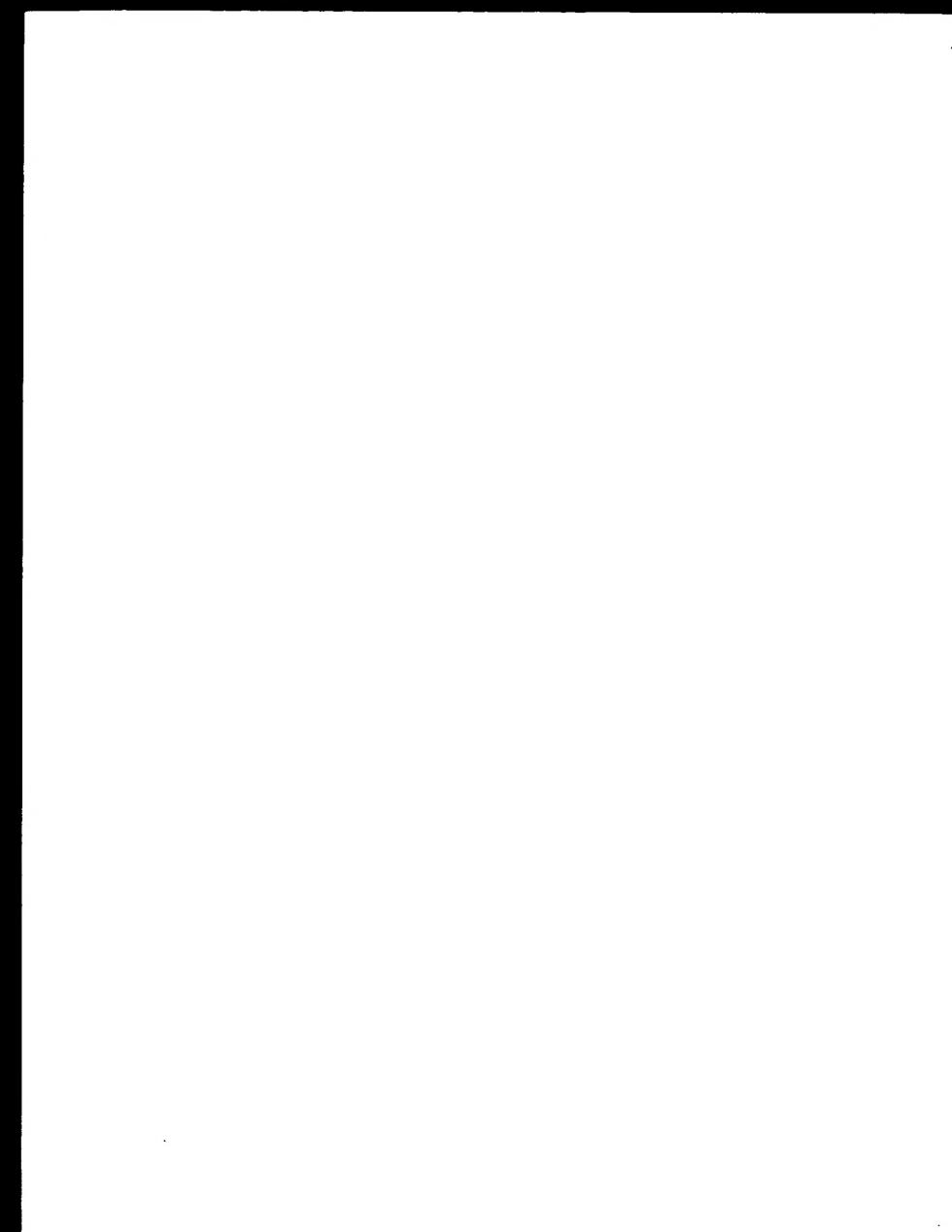
$$H_5C_6O$$
 OC_6H_5
 OC_6H_5
 OC_6H_5
 OC_6H_5

$$H_5C_2 \setminus_{N} C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5



- 44 -

- 45 -



$$C_{2}H_{5}$$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$

- 6. An electroluminescent assembly as claimed in claims 1 to 5, containing further hole conductors which are different from the component A.
- 7. An electroluminescent assembly as claimed in claims 1 to 6, containing an uncharged or cationic polythiophene of the formula (Ia) and/or (Ib) or a mixture

$$Q^3$$
 Q^4
 Q^4
 Q^3
 Q^4
 Q^4

-		•
		٠
		•

$$Q^{5}$$
 Q^{6}
 Q^{6}
 Q^{6}
 Q^{1}
 Q^{1}
 Q^{1}
 Q^{1}
 Q^{1}
 Q^{2}
 Q^{3}
 Q^{6}
 Q^{6}
 Q^{1}
 Q^{1}
 Q^{1}
 Q^{1}
 Q^{2}
 Q^{3}
 Q^{4}
 Q^{5}
 Q^{6}
 Q^{6}
 Q^{6}
 Q^{1}
 Q^{1}
 Q^{1}
 Q^{2}
 Q^{3}
 Q^{4}
 Q^{5}
 Q^{6}
 Q^{6}
 Q^{6}
 Q^{1}
 Q^{1}
 Q^{1}
 Q^{1}
 Q^{2}
 Q^{1}
 Q^{2}
 Q^{3}
 Q^{4}
 Q^{5}
 Q^{5}
 Q^{6}
 Q^{6

where

- Q3 and Q4 represent, independently of one another, hydrogen, substituted or unsubstituted C1-C18-alkyl, C2-C12-alkenyl, C3-C7-cycloalkyl, C7-C15-aralkyl, C6-C10-aryl, C1-C18-alkoxy, or C2-C18-alkyloxy ester and
- Q5 and Q6 represent, independently of one another, hydrogen or C1-C18-alkyl, C2-C12-alkenyl, C3-C7-cycloalkyl, C7-C15-aralkyl, C6-C10-aryl, C1-C18-alkoxy or C2-C18-alkyloxy ester which are each substituted by at least one sulfonate group, where Q6 is not hydrogen when Q5 is hydrogen and vice versa, and n is an integer from 2 to 10 000.
- 8. An electroluminescent assembly as claimed in claim 7, containing cationic or uncharged polythiophenes of the formulae (Ia-1) and (Ib-1)

where

Q5 and n are as defined in claim 7.

- 9. An electroluminescent assembly as claimed in claims 1 to 8 containing, as polyanions, the anions of polymeric carboxylic acids and/or polymeric sulfonic acids which may also be copolymers of vinylcarboxylic and vinylsulfonic acids with other polymerizable monomers.
- 10. An electroluminescent assembly as claimed in claims 1 to 10, containing polystyrenesulfonic acid and/or an alkaline earth metal salt thereof as counterion.
- 11. An electroluminescent assembly as claimed in claims 1 to 9, containing a luminescent material (component C).
- 12. An electroluminescent assembly as claimed in claim 10, containing substances which display photoluminescence, metal complexes, chelates or inorganic nanosize particles.
- An electroluminescent assembly as claimed in claim 12, containing at least one compound selected from the group consisting of stilbenes, distilbenes, methine dyes, coumarins, naphthalimides, perylenes, rubrene, quinacridones, phenanthrenes, anthracenes, phthalocyanines, metal complexes of monovalent, divalent or trivalent metals which form chelates and inorganic

		ξ,		
6.				

nanosize particles.

- 14. An electroluminescent assembly as claimed in claim 13, wherein the metal is selected from the group consisting of lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, boron, aluminum, gallium, indium, rare earths and the inorganic nanosize particles are selected from the group consisting of CdS, CdSe, ZnS and ZnO.
- 15. An electroluminescent assembly as claimed in claim 14 containing an oxine complex or a mixture of oxine complexes (8-hydroxyquinoline complexes) of Al3+, Mg2+, In3+, Ga3+, Zn2+, Be2+, Li+, Ca2+, Na+ or aluminum tris(5-methyloxine)R, gallium tris(5-chloroquinoline) or rare earth metals.
- 16. An electroluminescent assembly as claimed in claim 15, containing metal complexes selected from among

Alq3
$$q =$$

 Inq_3 , Gaq_3 , Znq_2 , Beq_2 , Mgq_2 ,

and Al(qa)₃, Ga(qa)₃, In(qa)₃, Zn(qa)₂, Be(qa)₂, Mg(qa)₂, where

P			
) }			
>			